

Examiner's Copy

CLIPPEDIMAGE= JP406267544A

PAT-NO: JP406267544A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06267544 A

TITLE: ELECTRODE PLATE FOR LEAD-ACID BATTERY AND LEAD-ACID BATTERY USING THE ELECTRODE PLATE

PUBN-DATE: September 22, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YASUDA, HIROSHI

YONEZU, WAKICHI

OKAMOTO, HIROSHI

TAKAHASHI, KATSUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP05051923

APPL-DATE: March 12, 1993

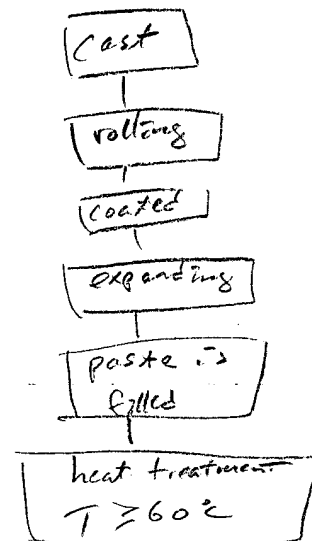
INT-CL\_(IPC): H01M004/74; H01M004/14 ; H01M004/73

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the adhesive property of a grid and an active material, and to increase the service life property, by making a part or the whole body of the crystal formation inside a grid alloy to a recrystallization formation, after filling a paste to be an active material to a grid body prior to the recrystallization.

CONSTITUTION: A slab made of a Pb-Ca-Sn alloy casted by a slab casting machine 1, and a Pb-Sb-Sn alloy foil 3 are delivered to a rolling machine 4 in the condition superposing both members, so as to be rolled, and a lead alloy sheet 5 on which the Pb-Sb-Sn alloy is coated is obtained. And after the sheet 5 is produced, it is expanding processed as in the condition the crystal formation is the rolled formation, a paste is filled, a heat treatment at 60°C or higher is applied, and a part of the grid formation is recrystallized. As a result, when the grid in the rolled formation condition is transferred to the recrystallization formation partially by the heat in the aging drying of the grid, the grid is contracted to a specific height. In such a way, the active material and the grid are adhered strongly, and the service life property is improved.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-267544

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/74	B		
	4/14	Q	7603-4K	
	4/73	A		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-51923

(22)出願日 平成 5 年(1993) 3 月12日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 安田 博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 米津 和吉

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 岡本 浩

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外 2 名)

最終頁に続く

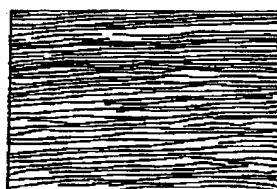
(54)【発明の名称】 鉛蓄電池用極板とこれを用いた鉛蓄電池

(57)【要約】

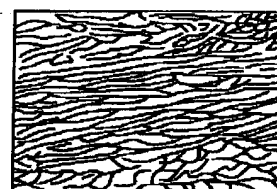
【目的】 鉛-カルシウム-錫系合金の圧延シートをエキスパンド加工した格子を用いた電池の寿命、特に高温下での寿命特性の改善を目的とする。

【構成】 鉛-カルシウム-錫系合金のスラブを120℃以下の温度で冷間圧延し、合金内部に緻密な圧延組織をもつ鉛合金シートとし、再結晶化前にこれをエキスパンド加工などの機械加工を施して格子体とし、活物質となるペーストを充填した後、格子合金内部の結晶組織の一部または全部を再結晶組織とさせた極板を鉛蓄電池用極板として用いる。

(A)



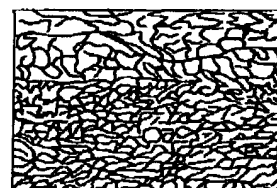
(B)



(C)



(D)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛-カルシウム-錫系合金のスラブを120℃以下の温度で冷間圧延し、合金内部に緻密な圧延組織をもつ鉛合金シートとし、再結晶化前にこれをエキスパンド加工などの機械加工を施して格子体とし、活物質となるペーストを充填した後、格子合金内部の結晶組織の一部または全部を再結晶組織とさせた鉛蓄電池用極板。

【請求項2】 活物質となるペーストを充填した後、60℃以上の温度で熱処理を行って格子合金内部の結晶組織の一部または全部を再結晶組織とさせたことを特徴とする請求項1記載の鉛蓄電池用極板。

【請求項3】 添加する錫の濃度を0.5～2.0%、カルシウムの濃度を0.05～0.08%の範囲としたことを特徴とする請求項1または2記載の鉛蓄電池用極板。

【請求項4】 化成後の体積が化成前の体積と比べて1%以上増加するようなペーストを用いたことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の鉛蓄電池用極板。

【請求項5】 陽極板として用いることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の鉛蓄電池用極板。

【請求項6】 前記請求項1乃至5のいずれかに記載の鉛蓄電池用極板を用いたことを特徴とする鉛蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は鉛蓄電池の改良、特に陽極格子に鉛-カルシウム-錫系合金を用いたメンテナンスフリータイプ、いわゆるCa系鉛蓄電池の寿命特性の改善、特に高温寿命特性の改善に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】陽陰極格子体に鉛-カルシウム-錫系合金を用いた鉛蓄電池は自己放電が少ないことや保存特性が優れていることなどの特徴を有しメンテナンスフリー電池と呼ばれている。

【0003】このような合金系を格子に用いる電池において、圧延した錫合金シートをエキスパンド加工し格子体とする方法がそれまでの鑄造法にとって代わり、広く普及している。

【0004】しかしながら、このような鉛-カルシウム-錫系合金を陽極に用いた鉛蓄電池は、陽極に鉛-アンチモン系合金を使用した電池と比べ格子と活物質の密着性の低下に由来する電池性能の低下を生じやすいことが一般に知られている。

【0005】この原因の一つとして使用中に陽極格子が酸化腐食する過程で体積膨張し、そのために格子全体が変形することにより、活物質と格子の間に空隙を生ずる事があげられる。

【0006】またもう一つの原因は格子にアンチモンが含まれていると、それが使用中に徐々に活物質中に溶け出し活物質と格子の密着性を良好にするが、鉛-カルシ

ウム-錫系合金にはアンチモンが含まれていないことも影響する。前者の原因を解決する一つの方法は格子合金の耐酸化性をより向上し、また酸化して体積膨張する力に打ち勝てるように引張強度の高い合金を用意する事である。これについては、鉛-カルシウム-錫系合金中の錫濃度を2.0%以内の範囲で高くしていくことが有効な手段であることが分かってきた。

【0007】後者の原因を解決する手段としては鉛合金シートに表面に鉛-アンチモン系合金を張りつけるなどの方法が考案されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】このように鉛-カルシウム-錫系合金を陽極格子体に用いる電池では、今まで、格子と活物質の密着性を物理的にあるいは化学的にいかに向上させるかに改善の努力が傾注されてきた。本発明は格子と活物質の密着性をこれまでとは異なった原理により物理的に向上させ、寿命特性、特に高温での寿命特性の改善を図ることを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の鉛蓄電池用電極は、前記目的を達成するべく、鉛-カルシウム-錫系合金のスラブを120℃以下の温度で冷間圧延し、合金内部に緻密な圧延組織をもつ鉛合金シートとし、再結晶化前にこれをエキスパンド加工などの機械加工を施して格子体とし、活物質となるペーストを充填した後、格子合金内部の結晶組織の一部または全部を再結晶組織とさせたものであり、また、本発明の鉛蓄電池は前記鉛蓄電池用電極を電極として用いるものである。

【0010】前記再結晶化は、活物質となるペーストを充填した後、60℃以上の温度で熱処理を行って格子合金内部の結晶組織の一部または全部を再結晶組織とさせるのが好ましい。

【0011】また、添加する錫の濃度を0.5～2.0%、カルシウムの濃度を0.05～0.08%の範囲とするのが好ましい。

【0012】また、前記ペーストとして化成後の体積が化成前の体積と比べて1%以上増加するようなペーストを用いるのが好ましい。

【0013】また、前記鉛蓄電池用電極は陽極板として用いるのが好ましい。また、前記鉛合金シートに表面あるいは表面の一部に鉛-アンチモン-錫系合金を付与することにより、寿命をより向上させることができる。

## 【0014】

【作用】冷間圧延された鉛-カルシウム-錫系合金は圧延直後は緻密な圧延組織をもつ。この組織は時間経過とともに安定な再結晶性組織へと変化する。この変化は温度が高いほど早く起こる。この再結晶組織の形成と共に結晶組織の粒界には鉛とカルシウムあるいは錫とカルシウムの化合物が生成してきて鉛合金シートに機械的な強度が向上する。今回この鉛-カルシウム-錫系合金の圧

延シートが再結晶組織に変化する時、わずかに格子が収縮を起こすことが実験の結果より推定された。従って、再結晶前にこの鉛合金シートをエキスパンド加工などにより格子体とし、ペーストを充填した後、この格子体を再結晶させることにより格子体自身がわずかに収縮を起こし格子と活物質が機械的に強く密着されることが分かった。

【0015】また活物質も化成時の膨張が大きくなるように選択すると、より格子と活物質との機械的な密着力を高めることができる。化成時の膨張を大きくするためには例えばペースト中に鉛丹を添加することなどが有効である。

【0016】このような効果をもっとも発揮し実際に寿命向上に効果のある合金組成は錫の濃度が0.5~2.0%、カルシウムの濃度が0.05~0.08%のあいだであった。さらに鉛合金シートの表面あるいは表面の一部に鉛-アンチモン-錫系合金を付与したもののについて同様の処理を行うと化学的な格子と活物質の密着性の向上も同時に図れるためによりいっそうの寿命向上の効果がある。

【0017】

【実施例】以下実施例により、本発明について説明する。

(実験1) 鉛-0.07%カルシウム-1.0%錫合金を溶解し、それを厚さ10mm、幅80mmのスラブとした後、圧延して厚さ1.0mmの圧延シートとした。

【0018】また同一組成で表面に鉛-5%アンチモン-5%錫合金をコーティングした圧延シートも同時に作\*

\*製した。このときのシートの作製方法を図1に、また作製したシートから得られた鉛蓄電池用極板の概略図を図2に示す。

【0019】図1に示すように、スラブ鋳造機1で鋳造されたPb-Ca-Sn合金製スラブ2とPb-Sb-Sn合金箔3を重ね合わせた状態で圧延機4に送り込んで圧延し、Pb-Sb-Sn合金をコーティングした鉛合金シート5を得た。

【0020】図2中、11は極板、12はエキスパンド格子骨を示し、図中Aで示される格子骨の拡大断面では、13がPb-Sb-Sn合金コーティング層、14がPb-Ca-Sn合金格子骨を示す。

【0021】これらのシートについて一部はシート状態で60℃中に48時間放置した。このとき圧延組織の一部は再結晶組織に変化した。この状態でエキスパンド加工し、ペーストを充填して極板とした。また他の一部についてはシート作製後結晶組織が圧延組織の状態のままでエキスパンド加工を行いペーストを充填しその後60℃で48時間の熱処理を行い格子の一部の組織を再結晶させた。このような極板を用いて電池を作製し75℃でJIS D 5301の軽負荷寿命試験を行った。その結果を表1に示す。このとき鉛粉には通常の鉛酸化物と金属鉛からなる粉末のほかに鉛丹を80%含む鉛酸化物の粉体を20%含むものを用い、これを定法に従い、水と希硫酸とで混練しペースト状としたものを用いた。

【0022】

【表1】

電池No	極板の製造方法	コーティング	寿命回数
A	圧延組織のままで格子に加工	なし	4200
B	圧延組織のままで格子に加工	あり	7000
C	再結晶組織後を格子に加工	なし	1800
D	再結晶組織後を格子に加工	あり	2400

【0023】表1の結果のように圧延組織の状態のままの鉛シートをエキスパンド加工し、その後熱乾燥したときに格子が再結晶した極板を用いた電池(A, B)のほうが鉛シートを熱処理し、部分的に再結晶組織としたものをエキスパンド加工しペーストを充填し極板とした電池(C, D)と比べて寿命が格段に長く、またそのなかでもシート表面に鉛-アンチモン系合金をコーティングした場合のほうが寿命が長いことが分かる。この時、極板の高さを測定すると熱乾燥後ではA, Bの極板は乾燥前より1.2mm収縮していたのに対し、C, Dで※50

※は0.5mmしか収縮していなかった(初期の極板の高さは100mm)。また、化成後の高さはA, Bでは化成前より1.0mm、すなわち約1%伸びて初期より0.2mm収縮していたのに対して、C, Dでは化成前より1.0mm伸びて初期より0.5mm伸びていたのが観察された。

【0024】以上のことから、圧延組織の状態の格子が熱乾燥のときの熱により部分的に再結晶組織に移行するときに格子は高さ方向に収縮するような形状変化をすることが分かる。この結果、活物質と格子が強く密着さ

れるような力が働きこのことにより、寿命が向上すると考えられる。また、極板は化成後に体積膨張を起こすが、このことと相まってより格子と活物質の密着性が向上するものと考えられる。

【0025】なお、電池A、Bにおけるシートの組織、すなわち圧延組織と、電池C、Dにおけるシートの組織、すなわち部分的に再結晶組織となっている状態を図3の模式図に示す。また合わせてそれぞれの電池の格子の金属組織を同時に示すがどちらも部分的に再結晶組織になっていることが分かる。

（実験2）この化成時の活物質の膨張による効果を調べるためにペーストの処方を変え、化成前後の体積変化が異なるような活物質による比較を行った。表2に、寿命\*

\*が最も長かった電池Bの条件でペーストを通常の鉛酸化物粉と金属鉛粉とからなる鉛粉のみで作った電池Eと、比較のために電池Dの条件で同一ペーストを用いた電池Fの寿命試験結果を示す。寿命試験の結果は対応する電池B、Dに対してE、Fとも短くなっており、とくにBに対するEの寿命の低下が大きかった。極板の高さ変化を測定すると熟成乾燥後ではE、Fの極板の収縮はBおよびDと同じであったが、化成後の伸びは化成前より0.5mm、すなわち約0.5%にしか過ぎなかった。このことにより、化成後の活物質の体積膨張が1%以上であることにより、より効果があることが分かった。

【0026】

【表2】

電池No	極板の製造方法	コーティング	寿命回数	備考
E	圧延組織のまま で格子に加工	あり	4000	B、Dとペーストが異なる
F	再結晶組織後 を格子に加工	あり	2000	

【0027】さらに詳しく調べるため、鉛-カルシウム-錫系合金の組成別に寿命の変化を調べた。その結果を図4に示す。この図から錫およびカルシウムの添加量により寿命は著しく変化することが分かる。これはそれぞれの合金組成での耐食性および機械的強度によるものである。この図より錫の濃度範囲としては0.5~2.0%、カルシウムの濃度範囲としては0.05~0.08%の範囲が適当なことが分かる。

【0028】また本発明では、以上述べたように、鉛シートの状態では圧延組織で、格子の状態では再結晶組織を形成することが肝要であるが、鉛シートの状態で再結晶組織を形成しないためには圧延加工を120℃以下の温度で行うことが有効であることも別の実験で確かめられた。

【0029】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、鉛-カルシウム-錫系合金の圧延シートにエキスパンド加工などの機械加工を施して得た格子体を用いる鉛蓄電池の高温下での寿命を顕著に改善できる。

【図面の簡単な説明】

※【図1】表面にPb-Sb-Sn合金をコーティングしながらPb-Ca-Sn合金を圧延し鉛合金シートを作製する工程の模式図

【図2】前記鉛合金シートから得られた鉛蓄電池用極板の概略図

【図3】各電池に用いた鉛合金シートおよび格子骨の結晶状態を示す模式図

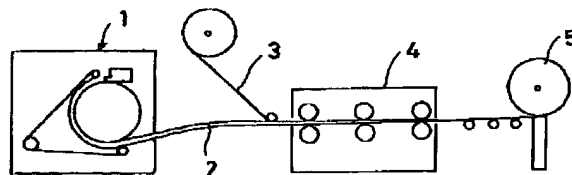
【図4】CaおよびSn濃度と寿命試験回数との関係を示す特性図

30 【符号の説明】

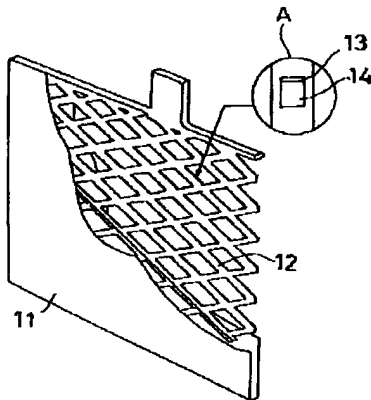
- 1 スラブ鋳造機
- 2 Pb-Ca-Sn合金製スラブ
- 3 Pb-Sb-Sn合金箔
- 4 圧延機
- 5 鉛合金シート
- 11 極板
- 12 エキスパンド格子骨
- 13 Pb-Sb-Sn合金コーティング層
- 14 Pb-Ca-Sn合金格子骨

※40 A 格子骨断面

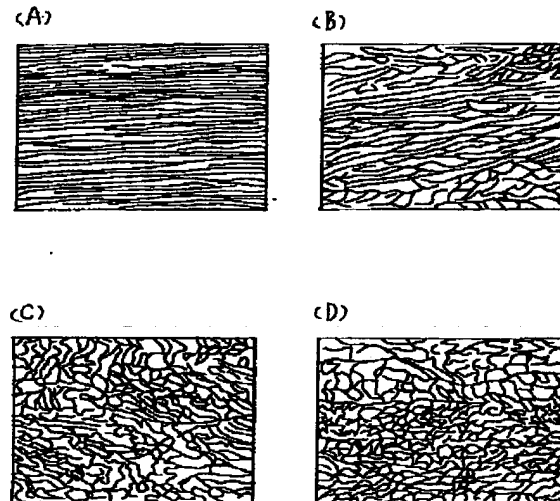
【図1】



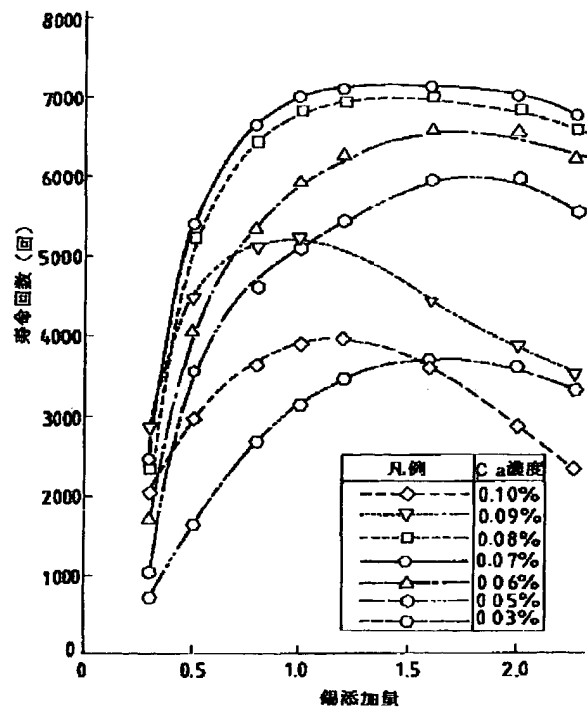
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 勝弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内